



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101835875 A

(43) 申请公布日 2010.09.15

(21) 申请号 200880113211.9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.08.18

C09K 11/88 (2006.01)

(30) 优先权数据

C09K 11/02 (2006.01)

11/926, 538 2007.10.29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.04.26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/009834 2008.08.18

(87) PCT申请的公布数据

W02009/058173 EN 2009.05.07

(71) 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 K·B·卡汗 任小凡

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东

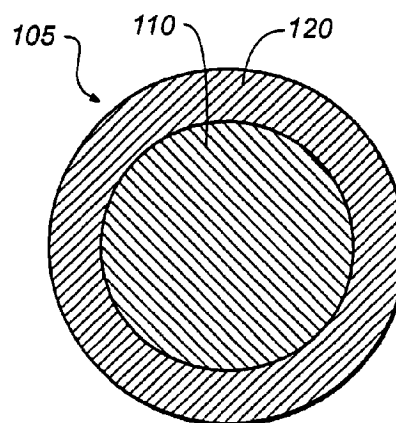
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 6 页

(54) 发明名称

制备胶状三元纳米晶体的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备三元半导体纳米晶体的胶体溶液的方法,其包括提供二元半导体核;在所述二元半导体核上形成第一壳,所述第一壳包含该二元半导体核的组分之一与另一种组分,所述另一种组分当与该二元半导体结合时将形成三元半导体,从而提供核/壳纳米晶体;及使所述核/壳纳米晶体退火以形成具有合金组成梯度的三元半导体纳米晶体。



1. 一种制备三元半导体纳米晶体的胶体溶液的方法,其包括:
 - (a) 提供二元半导体核;
 - (b) 在所述二元半导体核上形成第一壳,所述第一壳包含该二元半导体核的组分之一与另一种组分,所述另一种组分当与该二元半导体结合时将形成三元半导体,从而提供核/壳纳米晶体;及
 - (c) 使所述核/壳纳米晶体退火以形成具有合金组成梯度的三元半导体纳米晶体。
2. 权利要求1的方法,其还包括通过在所述三元半导体纳米晶体上形成第二壳来形成三元核/壳纳米晶体。
3. 权利要求1的方法,其中所述二元半导体核包括 II-VI、III-V 或 IV-VI 半导体材料。
4. 权利要求3的方法,其中所述 II-VI 半导体材料包括 CdSe、CdS、CdTe、ZnSe、ZnS 或 ZnTe。
5. 权利要求1的方法,其中所述第一壳包括 II-VI、III-V 或 IV-VI 半导体材料。
6. 权利要求5的方法,其中所述 II-VI 半导体材料包括 CdSe、CdS、CdTe、ZnSe、ZnS 或 ZnTe。
7. 权利要求2的方法,其中所述第二壳包括二元或三元 II-VI、III-V 或 IV-VI 半导体材料。
8. 权利要求7的方法,其中所述二元或三元 II-VI 半导体材料包括 ZnS、ZnSe、ZnSeS、ZnSeTe 或 ZnTeS。
9. 权利要求1的方法,其中所述退火在 250℃至 350℃之间的温度下进行。
10. 权利要求1的方法,其中所述退火的时间为 10-60 分钟。
11. 权利要求2的方法,其还包括在形成所述第二壳后进行第二次退火。
12. 权利要求1的方法,其中所述三元半导体纳米晶体具有的晶体结构从中心处的纤锌矿变至表面处的闪锌矿。
13. 权利要求12的方法,其中所述三元半导体纳米晶体的第二壳具有闪锌矿晶格结构。
14. 一种三元半导体纳米晶体,其包含:
 - (a) 在所述纳米晶体中心处的第一晶格结构及在该纳米晶体表面处不同于所述第一晶格结构的第二晶格结构;及
 - (b) 在该纳米晶体中心与该纳米晶体表面之间形成的晶格过渡区域。
15. 权利要求14的三元半导体纳米晶体,其还包含在所述三元半导体纳米晶体上形成的具有所述第二晶格结构的一个或多个壳。
16. 权利要求14的三元半导体纳米晶体,其中所述三元半导体纳米晶体的晶格结构从所述中心处的纤锌矿变至所述纳米晶体表面处的闪锌矿。
17. 权利要求16的三元半导体纳米晶体,其还包含具有闪锌矿晶格结构的一个或多个壳。
18. 权利要求14的三元半导体纳米晶体,其中所述三元半导体纳米晶体包括 II-VI、III-V 或 IV-VI 半导体材料。
19. 一种三元半导体纳米晶体,其包含:
 - (a) 在纳米晶体中心具有第一合金组成且在纳米晶体表面具有不同于所述第一合金组

成的第二合金组成的三元半导体 ;和

(b) 在所述纳米晶体中心与所述纳米晶体表面之间形成的合金组成过渡区域。

20. 权利要求 19 的三元半导体纳米晶体, 其还包含在所述三元半导体纳米晶体上形成的一个或多个壳。

21. 权利要求 19 的三元半导体纳米晶体, 其中所述三元半导体纳米晶体包括 II-VI、III-V 或 IV-VI 半导体材料。

22. 权利要求 21 的三元半导体纳米晶体, 其中所述半导体材料包括 CdZnSe、CdZnS、InGaAs 或 PbSeS。

23. 权利要求 20 的三元半导体纳米晶体, 其中所述一个或多个壳包括 II-VI、III-V 或 IV-VI 半导体材料。

24. 权利要求 23 的三元半导体纳米晶体, 其中所述壳是 ZnSe、ZnSeS、或 ZnSeS/ZnS。

制备胶状三元纳米晶体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备三元纳米晶体的胶体溶液。

背景技术

[0002] 胶状半导体纳米晶体或量子点已经是许多研究的焦点。胶状量子点（下文称作量子点或纳米晶体）较自组装量子点易于大量生产。由于胶状量子点可分散于溶剂中，因此其可用于生物应用。而且，低成本沉积方法的潜力使胶状量子点对于发光装置（例如 LED）以及其它电子装置例如太阳能电池、激光器及量子计算（密码学）装置具有吸引力。虽然胶状量子点的适用性可能较自组装量子点更广泛，但胶状量子点有若干相对不足的属性。举例而言，自组装量子点展示出大约 1ns 的相对较短辐射寿命，而胶状量子点通常具有约 20-200ns 的辐射寿命。个别胶状量子点亦表现出闪烁，特征为发射严重间断，而自组装量子点不具有该特征。

[0003] 人们尤其感兴趣的是 II-VI 半导体纳米晶体。这些纳米晶体在整个可见光谱上具有尺寸可调的发光发射。在光致发光应用中，可利用单一光源来同时激发不同尺寸量子点，且可通过改变粒径来持续调节其发射波长。由于其也能与生物分子例如蛋白质或核酸结合，因此该光致发光特性使其成为用于生物医学应用中的传统有机荧光染料的具有吸引力的替代品。而且，发射的可调节性质使量子点极适用于全色显示应用及照明。由于已为大家接受的高温有机金属合成方法（Murray 等人，J. Am. Chem. Soc. 115, 8706-8715, 1993）及其在整个可见光谱上的尺寸可调光致发光（PL），CdSe 纳米晶体已成为研究最广泛的量子点（QD）。

[0004] 如 Hohng 等人所述（J. Am. Chem. Soc. 126 1324-1325 (2004)），胶状半导体量子点也较有机染料更亮并远比其更有光稳定性，这使其在生物学应用上尤其具有吸引力。公开文献也已报导用具有较宽带隙的半导体层或用聚合物使量子点表面钝化改良了量子点的光学特性，例如量子产率及光致漂白。然而，通常认为量子点的闪烁行为是难以克服的固有局限。这是令人遗憾的，因为在单一生物分子光谱学及使用单光子源的量子信息处理中不断增加的应用可极大地受益于持久且不闪烁单分子发射体。例如，在最近单点成像应用中，膜接受体的追踪由于记录的频闪性而频繁中断。在借由信号饱和的总体成像中，闪烁也可降低亮度。

[0005] 许多小组已经致力于解决尤其用于生物应用的胶状量子点闪烁问题。在 2004 年，Hohng 等人发现（Hohng 等人，J. Am. Chem. So. 126, 1324-1325 (2004)）可通过用硫醇部分使 QD 表面钝化来抑制量子点闪烁。Hohng 等人使用展示固有闪烁行为的 CdSe/ZnS 量子点进行实验。Larson 等人研究使用水溶性 CdSe/ZnS QD 将 QD 封装于两亲性聚合物内（Larson 等人，Science 300, 1434-1435, 2003）。Hohng 等人及 Larson 等人的结果并未解决导致闪烁点的本质问题，其仅控制点表面环境以缓解该问题。这两种方法仅用于保持于溶液中并允许特定表面钝化的最终应用。

[0006] 除闪烁问题外，胶状量子点与其自组装对应物相比辐射寿命增加。为与非辐射复

合事件例如福斯特 (Forster) 能量转移及 SRH 复合成功竞争,期望短辐射寿命。具有短辐射寿命的胶状量子点将有利地作为 LED(常用的及单光子的)中的发射体、及用于显示及照明应用的磷光体。

[0007] 关于含有胶状量子点的常用 LED,其已纳入无机及有机 LED 装置中。为改良 OLED 性能,在 20 世纪 90 年代后期引入含有有机物和量子点的混合发射体的 OLED 装置 (Matoussi 等人, J. Appl. Phys. 83, 7965 (1998))。在发射体层中添加量子点的优点是可增强装置的色域;可通过简单改变量子点粒径来获得红色、绿色及蓝色发射;并可降低生产费用。由于存在诸如量子点聚集于发射体层中等问题,这些装置的效率与典型 OLED 装置相比相当低。当使用纯量子点膜作为发射体层时效率甚至更差 (Hikmet 等人, J. Appl. Phys. 93, 3509 (2003))。差的效率归因于量子点层的绝缘性质。后来,当将量子点单层膜沉积于有机空穴与电子传输层之间时,效率增加(至约 1.5cd/A, Coe 等人, Nature 420, 800 (2002))。应指出,量子点发光主要是有机分子上的激发子的福斯特能量转移所致(电子-空穴复合发生在有机分子上)。无论将来在效率方面有任何改良,这些混合装置仍受到与纯 OLED 装置相关的所有缺点困扰。

[0008] 最近,通过将单层厚核/壳 CdSe/ZnS 量子点层夹于真空沉积的 n- 和 p-GaN 层之间构造了大体上全无机 LED (Mueller 等人, Nano Letters 5, 1039 (2005))。所得装置具有差的外部量子效率,为 0.001-0.01%。该问题可能部分与据报导在生长后存在的有机配体氧化三辛基磷 (TOPO) 及三辛基磷 (TOP) 相关。这些有机配体是绝缘体且会导致差的电子及空穴朝量子点的注入。而且,由于使用通过高真空技术生长的电子与空穴半导体层并使用蓝宝石衬底,因此该结构的其余部分制造昂贵。

[0009] 在良好界定的时序或时脉处产生单光子(使用单光子 LED)的能力对于量子密钥分配的实际实施 (N. Gisin 等人, Rev. Mod. Phys. 74, 145 (2002))、以及对于基于光子量子位的量子计算 (E. Knill 等人, Nature 409, 46 (2001)) 及成网来说至关重要。当评估单光子源的品质时应考虑以下 3 个不同标准:高效率、小的多光子概率(通过二阶相干函数 $g^{(2)}(0)$ 测量)及量子不可分辨性。对于某些量子密码技术实施例如 BB84 协议 (N. Gisin 等人, Rev. Mod. Phys. 74, 145 (2002)) 而言,需要高效及小 $g^{(2)}(0)$,但量子不可分辨性不是必须的。另一方面,对于量子信息系统中几乎所有其它应用,例如线性光学量子计算 LOQC (E. Knill 等人, Nature 409, 46 (2001)),光子需要经受多光子干涉,且因而需要量子不可分辨性。

[0010] 人们已构造光抽运 (C. Santori 等人, Nature 419, 594 (2002)) 及电抽运 (Z. Yuan 等人, Science 295, 102 (2002)) 的单光子 LED,其中在大多数情形下发射物为自组装量子点。提高装置效率的典型方法是将量子点置于微腔构造内,其中对于所有三维方向上的限制获得最佳结果。由于该限制,装置的 IQE 得到提高(由于伯塞尔 (Purcell) 效应)并且收集效率得到大大增强(由于可用输出模式数量极大减少)。与 IQE 的提高相关的是量子点辐射寿命大大降低(约 5 倍),降至约 100-200ps。该辐射寿命的降低也导致量子不可分辨性得到改良 (A. J. Shields, Nature Photon. 1, 215 (2007))。因此,高效率及量子不可分辨性的关键是短辐射寿命。因此,对于量子密码和量子计算应用而言,极期望形成具有该特性的胶状量子点。

[0011] 对于固态照明应用,达成高效白色 LED 的最快途径是将蓝色、紫色或近 UV LED 与适宜的磷光体组合。以量子点磷光体代替常用的光抽运磷光体具有许多优点,例如极大减

少散射、易于颜色调节、改良显色指数 (CRI)、降低沉积方法成本、及使光抽运波长谱变宽。尽管具有这些优势,但由于一些主要缺点,量子点磷光体并未进入市场;所述缺点例如对于具有高量子点填充密度的磷光体膜而言温度稳定性差及量子产率不足 (10-30%)。为提高量子产率,许多工作者通过将适宜填充剂 (例如聚合物或环氧树脂) 与量子点混合来降低填充密度。该方法的缺点是与期望的 $10\ \mu\text{m}$ 的厚度相比,所得量子点磷光体膜不可接受的厚 (1mm)。如 Achermann 等人所论述 (Achermann 等人, Nano Lett 6, 1396 (2006)), 致密膜的量子产率降低主要是由纳米粒子间相互作用所致, 所述相互作用导致激发子从发射量子点向非发射量子点转移 (福斯特 (Forster) 能量转移)。由于福斯特能量转移速率随距离 d 以 $1/d^6$ 迅速下降, 因此最小化该效应的途径是形成低密度膜 (具有前述问题)。更理想的方法应是降低量子点发射体的辐射寿命以与福斯特能量过程更有效地竞争, 同时可形成量子点磷光体致密膜。更具体而言, 经实验测量, 量子点滴注膜的福斯特能量转移时间在毫微秒时间标度上 (Achermann 等人, J. Phys. Chem B 107, 13782 (2003))。总而言之, 形成具有改良的温度稳定性及短辐射寿命的胶状量子点磷光体将解决两个当前阻碍量子点磷光体在显示及照明应用上的广泛商业化应用的巨大障碍。

[0012] 虽然已有证据证明含 CdSe 核的量子点是研究最多且理解最佳的量子点, 但一些研究者正在考虑具有三元而非二元组成的更复杂的量子点。Han 等人在美国专利 7, 056, 471 中公开了三元和四元纳米晶体 (量子点) 的方法及用途。Han 等人所述的纳米晶体并非核 / 壳量子点, 而是均匀合金纳米晶体 (也称作纳米合金)。虽然在其公开中 Han 等人并未提出闪烁问题, 但 Stefani 等人使用通过所公开的方法制备的纳米合金来研究光致发光闪烁 (Stefani 等人, New Journal of Physics 7, 197 (2005))。Stefani 等人发现平均直径为 6.2nm 的单晶 $\text{Zn}_{0.42}\text{Cd}_{0.58}\text{Se}$ QD 显示光致发光闪烁。虽然 Stefani 等人并未讨论其三元纳米晶体的辐射寿命, 但 Lee 等人已研究胶状三元 ZnCdSe 半导体纳米棒 (Lee 等人, Journal of Chemical Physics 125, 164711 (2006))。Lee 等人发现三元纳米棒展示出的辐射寿命比 CdSe/ZnSe 核 / 壳纳米棒稍长。CdSe/ZnSe 纳米棒具有约 173ns 的寿命, 而据观察三元棒的最短寿命为 277ns。

[0013] 到目前为止, 光电装置或生物 (医学) 研究未获得本质上不闪烁或具有短辐射寿命的可用胶状量子点 (或纳米晶体)。产生不闪烁点的先前方法视应用而定且在使用量子点的技术学科中间不能广泛适用。虽然自组装量子点展示短辐射寿命, 但未报告展示类似性能的胶状量子点。因此, 需要具有本质不闪烁行为的胶状量子点以用于生物及光电应用。另外, 需要可用于磷光体及光电应用的具有短辐射寿命的胶状量子点。

发明内容

[0014] 本发明的目的是提供制备三元纳米晶体胶体溶液的有效方法。该目的是通过包括如下步骤的制备三元半导体纳米晶体胶体溶液的方法来实现:

[0015] (a) 提供二元半导体核;

[0016] (b) 在所述二元半导体核上形成第一壳, 该壳含有该二元半导体核组分之一以及另一种组分, 所述另一种组分当与二元半导体结合时将形成三元半导体, 从而提供核 / 壳纳米晶体; 及

[0017] (c) 使所述核 / 壳纳米晶体退火以形成具有合金组成梯度的三元半导体纳米晶体。

[0018] 本发明的另一个目的是提供改良的三元半导体纳米晶体。该目的通过三元半导体纳米晶体达成,所述三元半导体纳米晶体包含:

[0019] (a) 在所述纳米晶体中心处第一晶格结构及在纳米晶体表面上不同于所述第一晶格结构的第二晶格结构;及

[0020] (b) 在该纳米晶体中心与该纳米晶体表面之间形成的晶格过渡区域。

[0021] 本发明的另一个目的是提供改良的三元半导体纳米晶体。该目的通过三元半导体纳米晶体来达成,所述三元半导体纳米晶体包含:

[0022] (a) 在纳米晶体中心具有第一合金组成且在纳米晶体表面具有不同于所述第一合金组成的第二合金组成的三元半导体;

[0023] (b) 在所述纳米晶体中心与所述纳米晶体表面之间形成的合金组成过渡区域。

[0024] 本发明的优势在于根据本方法制备的胶状三元纳米晶体展示出单分子不闪烁(> 1 分钟)、短辐射寿命(< 10ns)、及高温退火后稳定荧光的理想特性。本发明的重要特征在于所述三元核在合金组成上具有梯度以实现不闪烁及短辐射寿命的特性。本发明的另一优势在于展示出这些特性的胶状三元核/壳纳米晶体可用于产生有利的量子点磷光体、医学及生物传感器、单光子 LED、及高效 LED 及激光器。

附图说明

[0025] 图 1A 和 1B 展示的是形成本发明的在合金组成上具有梯度的三元纳米晶体的一种方法的示意图;

[0026] 图 2 展示的是本发明的三元核/壳纳米晶体的示意图,其中该三元核在其合金组成上具有梯度;

[0027] 图 3 展示的是本发明的三元核/壳纳米晶体的 TEM 数据;

[0028] 图 4 展示的是本发明的三元核/壳纳米晶体的 STEM 图像;

[0029] 图 5A 和 5B 展示的是本发明的三元核/壳纳米晶体的荧光时间跟踪;

[0030] 图 6 展示的是代表现有技术的常用纳米晶体的荧光时间跟踪;且

[0031] 图 7A 和 7B 分别展示的是本发明的核/壳三元纳米晶体与常用现有技术纳米晶体的二级相干函数 $g^{(2)}(\tau)$ 。

[0032] 附图中符号说明如下:

[0033] 105 核/壳纳米晶体

[0034] 110 二元半导体核

[0035] 120 第一壳

[0036] 125 三元半导体纳米晶体

[0037] 130 三元表面区域

[0038] 140 三元中心区域

[0039] 145 三元核/壳纳米晶体

[0040] 150 第二壳

具体实施方式

[0041] 本领域熟知为降低表面状态对纳米晶体光学及电特性的有害影响,有利的是形成

具有最小表面与体积比的纳米晶体（因此大纳米粒子）。以可见光发射体与 II-VI 半导体纳米晶体为例，可使用基于 CdSe 的量子点来产生红、绿及蓝光。对于绿光发射体及 CdSe 纳米晶体，量子尺寸效应决定量子点的长度级别。增加纳米晶体尺寸并同时维持绿光发射的方法是在 CdSe 中添加一些 Zn 以增加该半导体材料的带隙。所得材料是三元合金 CdZnSe。

[0042] 如之前在背景技术中所述，产生不闪烁且具有短辐射寿命的纳米晶体是有利的。当纳米晶体由多光子激发并产生两个或更多电子-空穴对时引发单分子闪烁 (M. Nirmal 等人, *Nature* 383, 802 (1996))。能量并非以辐射方式释放，而是其中一个电子-空穴对通过俄歇 (Auger) 复合而失去其能量并将其能量转移给剩余电子或空穴中的一个。随后经激发的电子或空穴可从纳米晶体中排出到周围矩阵中。在所得的离子化纳米晶体中，俄歇复合过程优于辐射复合且尽管持续激发，但纳米晶体保持不发光。纳米晶体保持不发光，直至排出的载流子找到其返回纳米晶体的途径（例如借由隧道）并使纳米晶体返回到不带电状态。由该现象模型可看出，可通过防止载流子自纳米晶体内部排出来降低或阻止闪烁。形成极厚半导体壳（对于自组装量子点而言）是直接的解决方案，但由于壳中形成缺陷（由于晶格错配）随壳厚度增加，因此实际上难以实施此方案。其壳中具有缺陷的纳米晶体不仅会闪烁（由于电荷被捕获于缺陷处），而且亦表现出量子效率降低。因此，人们需要寻求将载流子限制于纳米晶体体积内并远离表面的不同方法。可看出，通过设计将电子与空穴更紧密地限制于中心区域（并远离表面）的纳米晶体，这也将使电子与空穴辐射寿命因珀塞尔 (Purcell) 效应而降低。

[0043] 人们已熟知由于安德森 (Anderson) 局域化 (P. Anderson, *Phys. Rev.* 109, 1492 (1958))，即使原子位置 (15%) 或原子能级的轻微无规则化也会导致材料中电荷载流子局域化。半导体取代型合金在原子能级上显示无规则变化，且因此表现电荷局域化效应 (E. Economou 等人, *Phys. Rev. Lett.* 25, 520 (1970))。鉴于该结果，假设的纳米晶体中载流子局域化的情形就是产生具有有序核中心、无序合金中间壳、及有序外壳的纳米晶体。添加有序外壳以确保将电子及空穴限制在核及中间壳区域中。下面讨论产生该设计纳米粒子的途径。

[0044] 通常，三元半导体合金纳米晶体是通过在合成开始时在合成反应混合物中添加适宜比例的阳离子（例如 CdZnSe）或阴离子 (CdSeTe) 来产生 (R. Bailey 等人, *JACS* 125, 7100 (2003))。该程序一般会产生均匀分布于整个纳米晶体体积内的合金。以 CdZnSe 体系为例，为形成无序合金中间壳，较适宜的方案是首先产生 CdSe 核、用 ZnSe 成壳、且随后实施适宜的退火。本领域熟知的是，扩散曲线会使纳米晶体中最大 Zn 浓度出现在表面上，而核中心的 Zn 含量将低得多 (CdZnSe，但 Cd/Zn 比率高)。若弱化 Zn 至纳米晶体中心的渗透，则经退火的纳米粒子表面区域展示最强的无序合金的属性，而核区域的行为大体上如同晶体 CdSe。因此，在像 CdSe 的核区域存在的电子-空穴对不仅会通过 CdZnSe 表面区域增加的能隙而局域化，而且会通过围绕纳米晶体核区域的无序合金带所产生的载流子局域化而进行局域化。如上文所述，可在经退火的纳米结构中添加额外的宽带隙材料（例如 ZnSeS 或 ZnS）外壳以确保将载流子限制在核及中间壳（含有 CdZnSe 无序合金）区域中。

[0045] 下面给出对本发明制备胶状三元核/壳纳米晶体 145 更一般的说明，并在图 1 和 2 中阐释，所得的纳米晶体说明了电荷载流子在纳米晶体中心区域增强的局域化。第一步，需通过本领域熟知的方法合成由二元半导体组成的纳米晶体。典型的合成路线包

括使分子前体于高温下在配位溶剂中分解 (C. B. Murray 等人, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 545 (2000))、溶剂热方法 (O. Masala 及 R. Seshadri, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34, 41 (2004)) 及抑制性沉淀 (R. Rossetti 等人, *J. Chem. Phys.* 80, 4464 (1984))。优选二元半导体核 110 由 II-VI、III-V、或 IV-VI 半导体材料组成。对于 II-VI 半导体材料, 优选的半导体二元化合物是 CdSe、CdS、CdTe、ZnSe、ZnS、或 ZnTe。二元半导体核 110 合成之后, 通过本领域熟知的方法在二元半导体核 110 上形成第一壳 120。为形成三元半导体纳米晶体 125, 第一壳 120 需要由二元半导体核 110 组分之一与另一种组分组成, 所述另一种组分当与二元半导体核 110 结合时将形成三元半导体。通常通过使分子前体于高温下在配位溶剂中分解 (M. A. Hines 等人, *J. Phys. Chem.* 100, 468 (1996)) 或反胶团技术 (A. R. Kortan 等人, *J. Am. Chem. Soc.* 112, 1327 (1990)) 来完成所述壳形成。有关在纳米晶体核上形成半导体壳的其它论述可见于 Masala (O. Masala 与 R. Seshadri, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34, 41 (2004)) 及美国专利 6, 322, 901 中。所述壳可由 II-VI、III-V 或 IV-VI 半导体材料组成。对于 II-VI 半导体材料, 优选的半导体二元化合物是 CdSe、CdS、CdTe、ZnSe、ZnS、或 ZnTe。产生核 / 壳纳米晶体 105 后, 通过熟知的方法对核 / 壳纳米晶体 105 退火以使核与壳半导体材料相互扩散, 这导致形成具有合金组成梯度的三元半导体纳米晶体 125。对于三元合金, 相互扩散仅发生在阳离子子晶格 (例如 CdZnSe) 或阴离子子晶格 (例如 CdSeTe) 上。优选在 250 至 350°C 下实施退火, 优选的退火时间为 10-60 分钟。举例而言, 由于 CdSe/ZnSe 核 / 壳纳米晶体 105 退火, Zn 扩散进入 CdSe 二元半导体核 110 中并产生具有 Zn 浓度梯度的 CdZnSe 三元半导体纳米晶体 125。第一壳 120 的厚度决定了三元半导体纳米晶体 125 的合金组成。举例而言, 由 CdSe/ZnSe 组成的并具有厚 ZnSe 第一壳 120 的核 / 壳纳米晶体 105 会产生具有相应高 Zn 含量的 CdZnSe 三元半导体纳米晶体 125。

[0046] 退火步骤后, 在三元半导体纳米晶体 125 上生长第二壳 150。该壳由能隙高于三元表面区域 130 的半导体材料组成。由于用 III-V 或 IV-VI 化合物形成壳仍有困难, 因此优选第二壳 150 由 II-VI 半导体材料组成并具有二元或三元组成。实例为 ZnS、ZnSe、ZnSeS、ZnSeTe 或 ZnTeS。通过本领域熟知的方法实施第二壳 150 的形成, 例如通过向配位溶剂中的含有三元半导体纳米晶体 125 的溶液中缓慢添加分子前体。应注意的是第二壳 150 也可作为多壳组合物。一些可能的实例为 ZnSe/ZnSeS、ZnSeS/ZnS 及 ZnSe/ZnSeS/ZnS。

[0047] 形成第二壳 150 后, 可实施第二退火步骤以检测如此制备的三元核 / 壳纳米晶体 145 的热稳定性。优选退火温度为 300°C 至 350°C, 优选退火时间为 10-60 分钟。退火后, 温度稳定的三元核 / 壳纳米晶体 145 在其量子产率及光致发光光谱响应上仅表现微小变化。

[0048] 在本发明中, 优选的是, 用于合成三元半导体纳米晶体 125 及其第二壳 150 的阳离子为 IIb、IIIa 或 IVa 族材料。IIb 族阳离子前体的一些实例为 Cd (Me)₂、CdO、CdCO₃、Cd (Ac)₂、CdCl₂、Cd (NO₃)₂、CdSO₄、ZnO、ZnCO₃、Zn (Ac)₂、Zn (Et)₂、Hg₂O、HgCO₃ 及 Hg (Ac)₂。IIIa 族阳离子前体的一些实例为 In (Ac)₃、InCl₃、In (acac)₃、In (Me)₃、In₂O₃、Ga (acac)₃、GaCl₃、Ga (Et)₃ 及 Ga (Me)₃。也可使用本领域熟知的其它适宜的阳离子前体。

[0049] 优选的是, 用于合成三元半导体纳米晶体 125 及其第二壳 150 的阴离子前体是选自 S、Se、Te、N、P、As 及 Sb 的材料。相应阴离子前体的一些实例为双 (三甲基硅烷基) 硫化物、硫化三正烷基膦、硫化氢、硫化三正烯基膦、烷基氨基硫化物、烯基氨基硫化物、硒化三正烷基膦、烯基氨基硒化物、三正烷基氨基硒化物、硒化三正烯基膦、碲化三正烷基膦、烯

基氨基碲化物、三正烷基氨基碲化物、碲化三正烯基膦、三（三甲基硅烷基）膦、亚磷酸三乙酯、一磷化三钠、一磷化三钾、三甲基膦、三（三甲基硅烷基）砷化物、双（三甲基硅烷基）砷化物、砷化钠及砷化钾。也可使用本领域熟知的其它适宜的阴离子前体。

[0050] 存在大量适宜的高沸点化合物可用作反应介质且更重要的是可用作配位配体以在高温下由金属离子前体形成金属离子后稳定所述金属离子。它们也有助于控制粒子生长并赋予纳米晶体胶体特性。可使用的不同类型的配位配体有烷基膦、氧化烷基膦、烷基磷酸酯、烷基胺、烷基膦酸及脂肪酸。配位配体的烷基链优选是多于 4 个碳原子且少于 30 个碳原子的碳氢链，所述碳氢链可以是饱和、不饱和或低聚的。其结构中也可具有芳香基团。

[0051] 适宜的配位配体及配体混合物的特定实例包括但不限于，三辛基膦、三丁基膦、三（十二烷基）膦、氧化三辛基膦、亚磷酸三丁基酯、磷酸三辛基癸基酯、磷酸三月桂基酯、磷酸三（十三烷基）酯、磷酸三异癸基酯、磷酸双（2-乙基己基）酯、磷酸三（十三烷基）酯、十六烷基胺、油胺（oleylamine）、十八烷基胺、双（2-乙基己基）胺、辛胺、二辛胺、环十二烷基胺、n, n-二甲基十四烷基胺、n, n-二甲基十二烷基胺、苯基膦酸、己基膦酸、十四烷基膦酸、辛基膦酸、十八烷基膦酸、丙基膦酸、氨己基膦酸、油酸、硬脂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、月桂酸及癸酸。

[0052] 而且，其可通过用至少一种选自以下组中的溶剂稀释该配位配体来使用：1-十九碳烯、1-十八碳烯、顺-2-甲基-7-十八碳烯、1-十七碳烯、1-十五碳烯、1-十四碳烯二辛基醚、十二烷基醚、十六烷基醚等。

[0053] 为使三元核/壳纳米晶体 145 能分散于多种溶剂中，需用适宜的有机配体对纳米晶体表面官能化。使合成配体与适宜的表面官能化配体交换的程序为本领域所熟知。为使三元核/壳纳米晶体 145 能分散于多种溶剂，适宜的表面官能化有机配体可表示为 $X_x(Y)_nZ_z$ ，其中 X 例如是 SH、 NH_2 、P、 $P=O$ 、CSSH、或芳香杂环；Z 例如是 OH、 NH_2 、 NH_3^+ 、COOH、或 PO_3^{2-} ；且 $(Y)_n$ 例如是主要含饱和或不饱和碳氢链结构的物质、或连接 X 与 Y 的芳基。优选的材料选自以下组中：吡啶、吡啶衍生物、巯基-烷基酸、巯基-烯基酸、巯基-烷基胺、巯基-烯基胺、巯基-烷基醇、巯基-烯基醇、二氢硫辛酸（dihydrolipoic acid）、烷基氨基酸、烯基氨基酸、氨基烷基石炭酸（carboic acid）、羟基烷基石炭酸及羟基烯基石炭酸，但如本领域熟知并不限于这些物质。

[0054] 虽然优选根据本发明合成的三元核/壳纳米晶体 145 的尺寸是小于 20nm，但对其尺寸并无限制。

[0055] 如上文针对 CdZnSe 三元半导体纳米晶体 125 所述，Zn（来自 ZnSe 壳）的扩散曲线会使纳米晶体中最大 Zn 浓度出现于三元表面区域 130 中，而在三元中心区域 140 中 Zn 含量低得多（CdZnSe，但 Cd/Zn 比率较高）。如下文实施例部分中将论及，该曲线的意想不到的结果（对于 CdZnSe 体系）是潜在的晶格结构从三元中心区域 140 中的纤锌矿变为三元表面区域 130 中的立方晶格（或闪锌矿）。在三元中心区域 140 与三元表面区域 130 之间存在晶格自纤锌矿演变为闪锌矿的晶格过渡区域。该晶格结构的演变可通过下面观测现象来解释：在 CdZnSe 具有高 Cd/Zn 比率的三元中心区域 140 中，晶格结构在室温下应反映出 CdSe 的晶格结构，即纤锌矿。相应地，在 CdZnSe 中 Cd/Zn 比率小于 1（且可能远小于 1）的三元表面区域 130 中，室温下晶格结构应反映出 ZnSe 的晶格结构，即闪锌矿。该晶格结构自三元中心区域 140 变化至三元表面区域 130 的物理结果是其增强了电荷载流子至三元

中心区域 140 的局域化。所增强的局域化可基于以下现象来理解。将电子置于纤锌矿三元中心区域 140 中, 由于其在核中朝外传播并开始进入闪锌矿三元表面区域 130, 因此电子波会因晶格结构的变化而散射 (如上所述, 晶格位置中即使 15% 的无规则小变化也导致安德森局域化)。应注意的是仅当该三元合金中的两种二元组分具有不同室温晶格结构时才出现因晶格结构改变所导致的该额外限制。对于通常 II-VI 二元化合物, CdSe 和 CdS 形成纤锌矿纳米晶体, 而 CdTe、ZnS、ZnSe 及 ZnTe 形成闪锌矿纳米晶体。因此, 例如, 三元 CdZnS 将展示晶格变化, 而 ZnSeTe 则不会。对于退火 CdTe/CdS 核 / 壳纳米晶体 105 的情形, 假定阴离子子晶格上的相互扩散会在三元中心区域 140 中形成闪锌矿晶格且在三元表面区域 130 中形成纤锌矿晶格。然而, 先前已注意到的是 (Zhong 等人, JACS 125, 8589 (2003)), 与阳离子子晶格上的相互扩散相比, 阴离子子晶格上的相互扩散慢得多, 因此需调整退火条件以获得所需相互扩散量。

[0056] 结合所有上述, 将载流子限制在本发明三元纳米晶体的三元中心区域 140 中是扩散曲线所致三种假定现象的结果: 1) 三元表面区域 130 的能隙是大于三元中心区域 140 的能隙 (限制的典型原因); 2) 安德森局域化, 其是由于与三元中心区域 140 中相比, 在三元表面区域 130 中有更明显的无序合金形成; 及 3) 散射局域化, 其是由于三元中心区域 140 (例如纤锌矿) 与三元表面区域 130 (例如闪锌矿) 之间晶格结构的不同。而且, 使核 / 壳纳米晶体 105 退火形成三元半导体纳米晶体 125 后, 可添加一个或多个第二壳 150 以进一步限制电子与空穴远离三元纳米晶体表面。如本领域熟知, 所述一个或多个第二壳 150 将采用三元表面区域 130 的晶格结构。

[0057] 本发明的更一般实施方案是自三元纳米晶体表面至三元纳米晶体中心具有合金组成梯度的三元半导体纳米晶体 125。在三元半导体纳米晶体 125 的三元中心区域 140 中, 合金化程度可如此低以致于半导体材料主要为二元组成。在三元中心 140 与三元表面 130 区域之间存在合金组成过渡区域, 其中合金组成自其三元中心组成 (主要为二元) 变为其三三元表面组成 (三元无序合金)。为能更大程度地限制电子与空穴, 可在三元半导体纳米晶体 125 (具有合金组成梯度) 中添加一个壳 (或多个壳) 从而形成三元核 / 壳纳米晶体 145。该三元半导体纳米晶体 (核、核 / 壳或具有多个壳的核) 可为纳米点、纳米棒、纳米线、纳米四足管、或展示量子限制效应的任何其它更高维数的纳米级粒子。对于所包含的材料, 三元半导体纳米晶体 125 可包括 II-VI、III-V 或 IV-VI 半导体材料: 三元半导体材料的一些实例分别是 CdZnSe、CdZnS、InGaAs 及 PbSeS。三元核 / 壳纳米晶体 145 的一个或多个第二壳 150 材料可由 II-VI、III-V 或 IV-VI 半导体材料组成; 然而, 优选第二壳 150 材料为 II-VI 半导体材料, 因为到目前为止, 仅用 II-VI 材料成功进行了纳米晶体壳的形成。(多个) 第二壳 150 材料可为二元、三元或四元化合物, 例如 ZnSe、CdS、ZnS、ZnSeS 或 CdZnSeS。

[0058] 本发明的另一个实施方案是三元半导体纳米晶体 125, 在其三元中心区域 140 中具有第一晶格结构且在三元表面区域 130 中具有不同于所述第一晶格结构的第二晶格结构。在所述三元中心 140 和表面 130 区域之间存在晶格过渡区域, 其中晶格自所述第一晶格结构演变成所述第二晶格结构。获得三元半导体纳米晶体 125 的这种晶格转变的一个途径是形成在其合金组成上具有梯度的纳米晶体。在本领域实践中, 产生晶格转变的其它途径也是可能的。第一和第二晶格结构的一些实例分别是纤锌矿和闪锌矿、及闪锌矿与纤锌矿的相反结合。为了能够更大地限制电子与空穴载流子, 可在三元半导体纳米晶体 125 中

添加一个或多个第二壳 150 从而形成三元核 / 壳纳米晶体 145。如上文所论及,第二壳 150 结构通常呈现三元表面区域 130 的晶格结构(第二晶格结构)。举例而言,若第一和第二晶格结构是纤锌矿与闪锌矿,则第二壳 150 晶格结构是闪锌矿。该三元半导体纳米晶体(核、核 / 壳、或具有多个壳的核)可为纳米点、纳米棒、纳米线、纳米四足管、或展示量子限制效应的任何其它更高维度的纳米级粒子。对于所包含的材料,三元半导体纳米晶体 125 可包括 II-VI、III-V 或 IV-VI 半导体材料;三元半导体材料的一些实例分别是 CdZnSe、CdZnS、InGaAs 及 PbSeS。三元核 / 壳纳米晶体 145 的一个或多个第二壳 150 材料可由 II-VI、III-V 或 IV-VI 半导体材料组成;然而,优选第二壳 150 材料为 II-VI 族半导体材料,因为到目前为止,仅用 II-VI 材料成功地进行了纳米晶体壳形成。(多个)第二壳 150 材料可为二元、三元或四元化合物,例如 ZnSe、CdS、ZnS、ZnSeS、或 CdZnSeS。

[0059] 提供以下实施例意在进一步理解本发明而不应理解为限制本发明。

[0060] 本发明实施例 I-1

[0061] 本发明三元核 / 壳不闪烁纳米晶体 $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe$ 的制备:

[0062] 用干燥箱及希莱克操作线(Schlenk line)使用标准无空气程序实施所有合成路线。产生三元核的第一步是形成 CdSe 核。通常,将 0.0755g TDPA(1-十四烷基膦酸)、4g 预脱气 TOPO(氧化三辛基膦)、及 2.5g HDA(十六烷基胺)添加于三颈烧瓶中。在 100℃下将该混合物脱气半小时。通过将 0.01mol 硒溶解于 10ml TOP(三辛基膦)中制备 1M TOPSe 储备溶液。于烧瓶中添加 1ml TOPSe 并将混合物加热至 300℃。在猛烈搅拌下快速注入镉储备溶液(3ml TOP 中 0.06g $CdAc_2$)从而使 CdSe 纳米晶体成核,此后将温度设定于 260℃以进一步生长。5-10min 后,移除加热并使烧瓶冷却至室温。

[0063] 将 2.5ml 如此制备的粗 CdSe 核在半小时内重新加热至 300℃。在干燥箱中制备两种溶液。一种由 0.14ml 1M $ZnEt_2$ (己烷中)与 0.56ml TOP 组成;另一种由 0.14ml 1M TOPSe(TOP 中)与 0.56ml 额外 TOP 组成。将这两种溶液分别装载入 1ml 注射器中。一旦该核的原溶液的温度达到 300℃,则将 0.35ml $ZnEt_2$ 溶液自注射器注入到加热的溶液中,随后在 20 秒内注入 0.35ml TOPSe 溶液。以 20 秒的时间间隔重复以上程序直至两个注射器被耗空。添加后,将反应混合物再加热 5 分钟,且随后移除加热以终止反应。

[0064] 该方法的最后一步是使 CdZnSe 三元核形成壳。将含如此制备的粗 $Cd_xZn_{1-x}Se$ 核的三颈反应烧瓶加热至 190℃。在猛烈搅拌下逐滴缓慢添加 $ZnEt_2$ (1M, 0.625ml) 与 TOPSe(1M, 1.25ml) 在 1ml TOP 中的溶液。添加后将温度降至 180℃并将该溶液再搅拌 1 小时以形成经退火的 $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSe$ 纳米晶体。

[0065] 本发明实施例 I-2

[0066] 本发明三元核 / 壳不闪烁纳米晶体 $Cd_xZn_{1-x}Se/ZnSeS$ 的制备:

[0067] 用干燥箱及希莱克操作线使用标准无空气程序实施所有合成路线。产生三元核的第一步是形成 CdSe 核。在三颈烧瓶中,将 0.2mmol CdO 与 0.5g 硬脂酸加热至 180℃直至混合物澄清。在干燥箱内,于混合物中添加 3ml HDA 及 6ml TOPO。在希莱克操作线上,在猛烈搅拌下将混合物加热至 310℃,随之注入 1ml 1M TOPSe。随后将温度降至 290-300℃并再搅拌 10 分钟。

[0068] 其后在 CdSe 核上形成 ZnSe 壳。将该核的原溶液冷却回室温后,再加热至 190℃。于注射器中添加 260 μ l 在己烷中的 1M 二乙基锌、260 μ l 1M TOPSe、及 2ml TOP。随后以

10ml/hr 的速率将注射器的内容物添加至该 CdSe 核的原溶液中。添加后将混合物温度降至 180℃ 以将所得三元核退火 45-90 分钟。180℃ 退火后将混合物温度降回至室温。随后在 300℃ 下实施第二次退火 30 分钟以产生具有合金组成梯度的三元核纳米晶体。

[0069] 该方法的最后一步是用 ZnSeS (以下实施例中为 $\text{ZnSe}_{0.33}\text{S}_{0.67}$) 对 CdZnSe 三元核成壳。在新的三颈烧瓶中,添加 1.5ml CdZnSe 粗核、4ml TOPO、及 3ml HDA,随后将反应混合物加热至 190℃。在注射器中添加 804 μl 在己烷中的 1M 二乙基锌、268 μl 1M TOPSe、536 μl 0.25M 在己烷中的双(三甲基硅烷基)硫化物、及 2.5ml TOP。随后以 10ml/hr 的速率将注射器的内容物添加至该 CdZnSe 核的原溶液中。添加后将混合物温度降至 180℃ 以将所得三元核退火 45-90 分钟。

[0070] 图 3 展示的是该实施例的核/壳三元纳米晶体的 TEM (透射电子显微镜) 图像。应注意的是发射纳米晶体是具有大约 2.5 : 1 的纵横比的量子棒。图 4 展示的是该实施例的经分离的三元核/壳纳米晶体的 STEM (扫描 TEM) 图像。该图像以 5 百万放大倍数获得。该纳米晶体沿 (-2100) 纤锌矿轴成像。该图像显示,该纳米晶体在纳米棒中心具有纤锌矿晶格结构(由晶格条纹的波纹证实)且该纳米棒末端具有立方(或闪锌矿)晶格,由晶格条纹的定向证实。对于该实施例的核三元纳米晶体(因此无外壳),获得的 STEM 图像也显示出从纳米晶体中心处的纤锌矿到纳米晶体表面的立方晶格(闪锌矿)的晶格过渡。

[0071] 单分子闪烁及反聚束测量

[0072] 在实施例 I-1 和 I-2 的三元核/壳纳米晶体上进行标准的单分子闪烁和反聚束测量。另外为了比较,还测量了购自 Quantum Dot Corporation 的现有技术 CdTe 纳米晶体(80%量子产率)。对于这两个单分子测量,都按照标准程序在石英盖玻片上产生极稀薄纳米晶体膜。使用由 532nm 连续绿光激光器激发的尼康共焦显微镜进行光学测量。借由油浸物镜(1.5NA)将激光器激发聚焦于约 400nm 的衍射极限光点。经由同一物镜收集样品发射并用滤光器滤除 532nm 光。随后将发射导入到硅雪崩光电二极管(SAPD)。通过将 SAPD 输出送至积分时间为 1-30ms/bin 的 TTL 多路定标器来获得荧光强度对时间跟踪(time trace)。用于激发所有纳米晶体(本发明的和现有技术的)的激光器功率密度在约 0.1-10kW/cm² 之间变化。使用具有 50/50 光束分离器和两个单光子计数 SAPD 的 Hanbury-Brown and Twiss 设备(R. Hanbury 等人, Nature 177, 27 (1956)) 进行反聚束测量。将这两个 SAPD 连接至时间-振幅转换器的开始和停止输入,其输出储存于时间相关光子计数卡中。

[0073] 图 5A 和 5B 给出了实施例 I-1 的核/壳三元纳米晶体的荧光时间跟踪的实施例。对于图 5A 中的数据,激光器功率密度为约 1kW/cm² (30ms timebins),而对于图 5B 的数据,激光器功率密度为约 10kW/cm² (10ms time bins)。可看出,三元纳米晶体具有约 10 分钟的接通持续时间。实际上,三元纳米晶体并非由于闪烁现象而断开,而是由于光漂白。因此具有良好光稳定性的三元纳米晶体具有长达数小时的接通持续时间(对于 1kW/cm² 激发密度)。亦证实在极快时间标度上并不发生闪烁,因为对于短至 1ms 的 time bins 获得类似的时间跟踪。在 10kW/cm² 的更高激光器功率激发密度下,图 5B 显示出三元点可具有约 10 分钟的接通持续时间(若超过约 10 分钟,则在 10kW/cm² 的激发密度下所有三元点都被光漂白)。来自实例 I-2 的三元点也具有极长的接通持续时间(> 10 分钟);而且其由于光漂白而断开。

[0074] 作为对照,图 6 显示的是在 10kW/cm² 的激光器功率激发密度下现有技术 CdTe 纳

米晶体的荧光时间跟踪,其中收集的 time bins 是 10ms。图 6 显示的时间跟踪行为代表了文献中报导的纳米晶体膜,其中报导的最长的接通持续时间为约 1 分钟。因此,与文献中报导的现有技术纳米晶体相比,本发明的三元核 / 壳纳米晶体具有显著不同的单分子荧光间歇行为。

[0075] 图 7A 和 7B 分别给出实施例 I-1 核 / 壳三元纳米晶体及现有技术 CdTe 纳米晶体的代表性二阶相关函数 $g^{(2)}(\tau)$ 。三元纳米晶体的相关函数在 $\tau = 0$ 处显示出明显的反聚束行为。这对于本发明的纳米晶体而言尤其重要,因为其证明不闪烁行为是由于分离的纳米晶体。可看出,核 / 壳三元纳米晶体的辐射寿命(平均 4-5ns)显著低于现有技术的 CdTe 纳米晶体的辐射寿命(平均 20ns)。比较而言,量子棒的辐射寿命(由反聚束测量得到)可在 20-200ns 范围内,而自组装量子点的寿命在 1-2ns 范围内。对于实施例 I-2 的三元核 / 壳纳米晶体,光漂白问题导致难以使用反聚束测量推断出辐射寿命。

[0076] 量子产率测量

[0077] 对由来自实施例 I-1 和 I-2 的核 / 壳三元纳米晶体组成的致密纳米晶体膜进行绝对量子产率测量(使用积分球)。对于 I-1 的情形,实施标准配体交换以去除 TOPO、HDA 和 TOP 配体并仅用 HDA 替代。将 HDA 封端的纳米晶体在甲苯中的浓分散液滴注于载玻片上。所得绝对量子产率为约 75%。比较而言,相应分散液的相对量子产率为约 80%。对于 I-2 的情形,实施配体交换以用吡啶取代生长配体。再次形成浓分散液(乙醇溶剂)并滴注于载玻片上。所得膜的绝对量子产率为约 40%,而相应分散液的量子产率为约 36%。在这两种情形下,从溶液测量到致密膜测量,在量子产率上没有降级(在实验误差范围内)。比较而言,熟知典型的纳米晶体从溶液到膜在量子产率上下降至少 2 或 3 倍(Achermann 等人, Nano Lett 6,1396(2006))。

[0078] 总之,实施例 I-1 和 I-2 的核 / 壳三元纳米晶体表现不闪烁(接通持续时间超过数小时)、令人联想到自组装量子点的极短辐射寿命(4-5ns)、及在致密纳米晶体磷光体膜中对邻近猝灭的抵抗力。

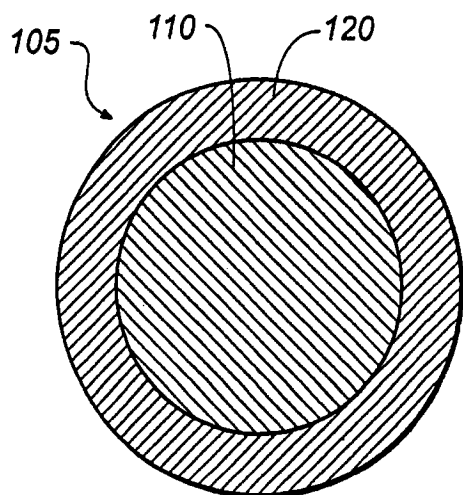


图 1A

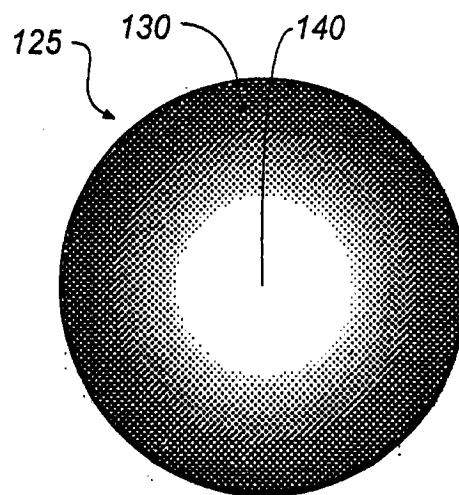


图 1B

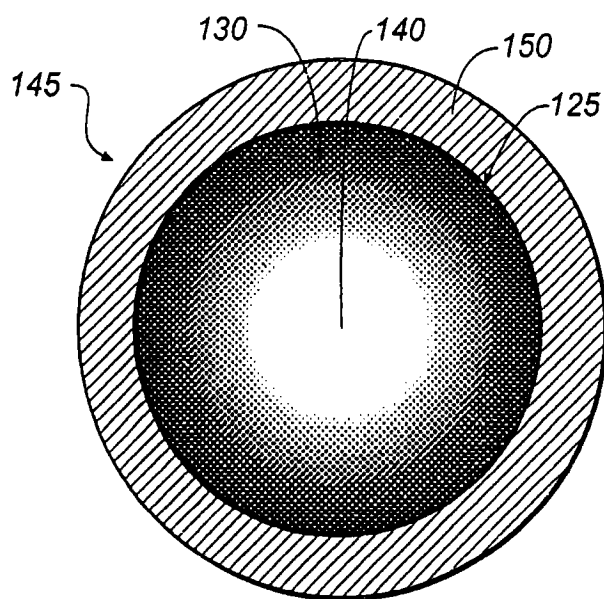


图 2

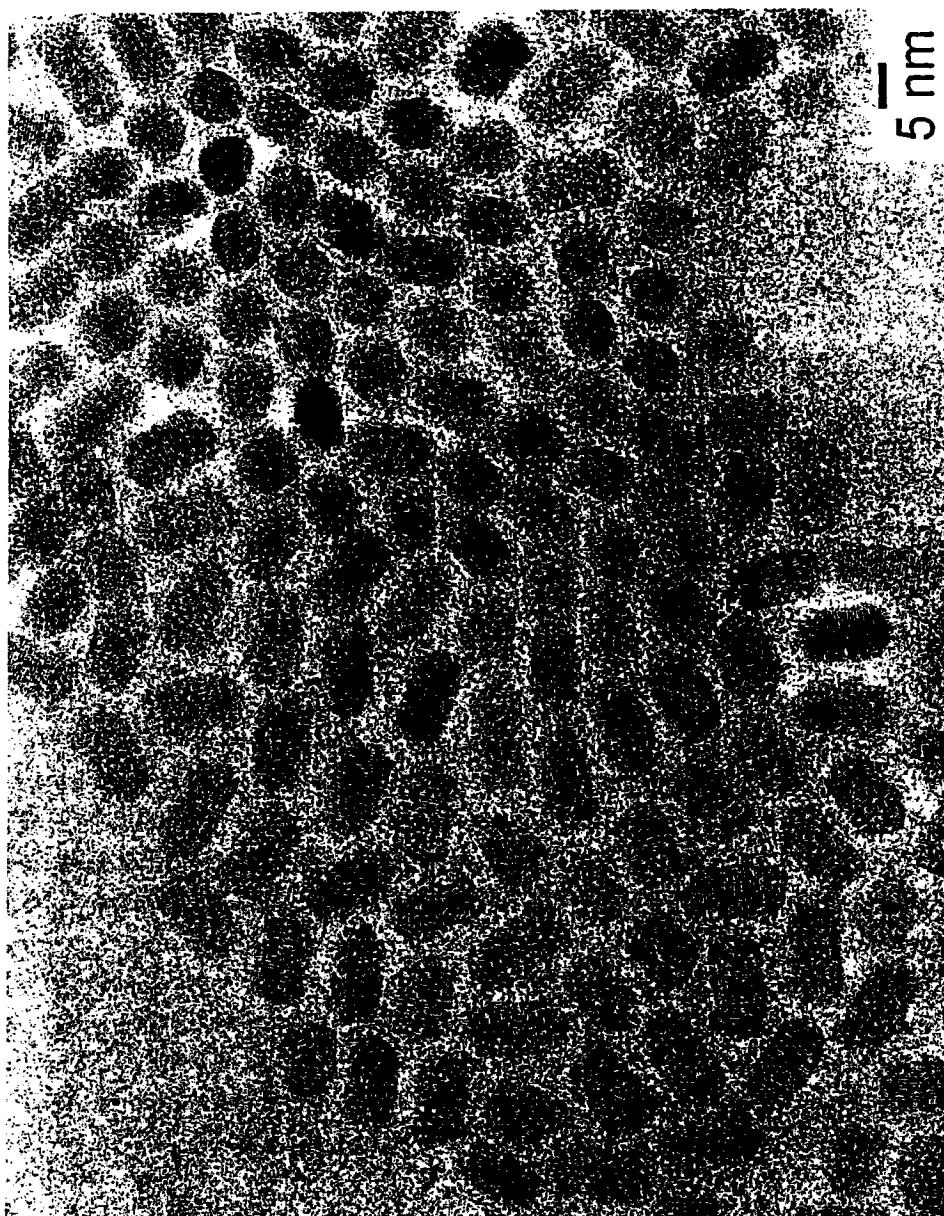


图 3

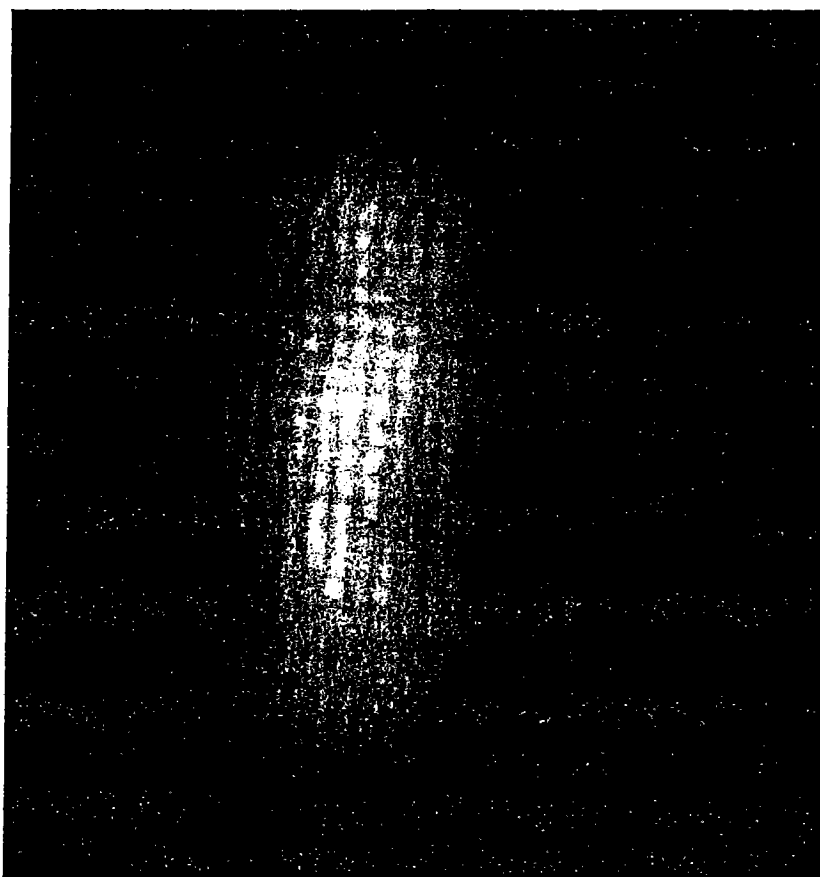


图 4

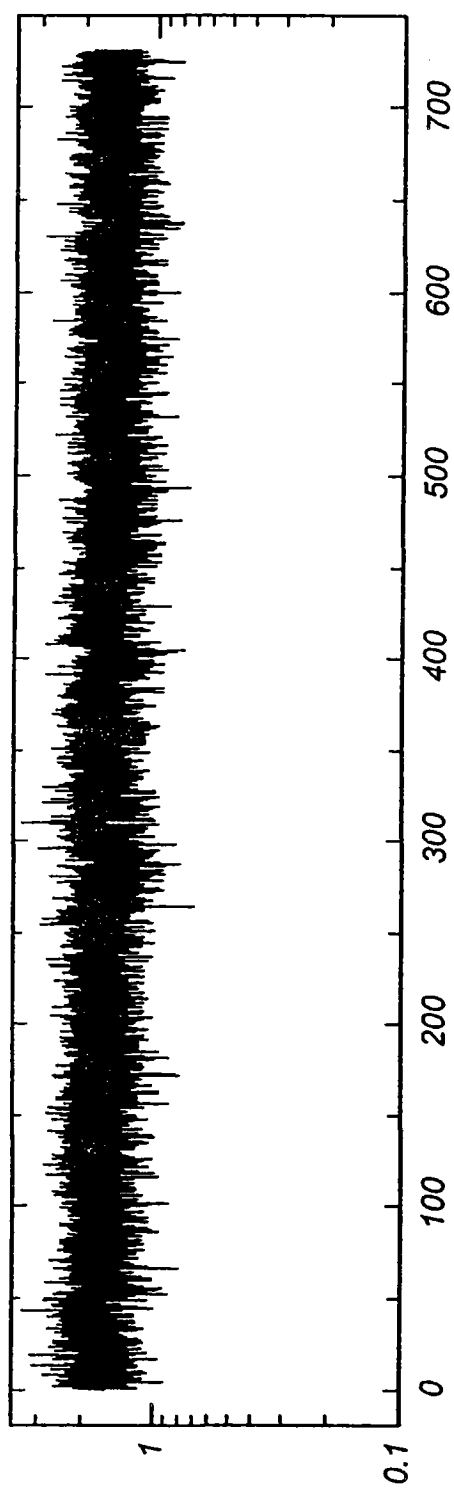


图 5A

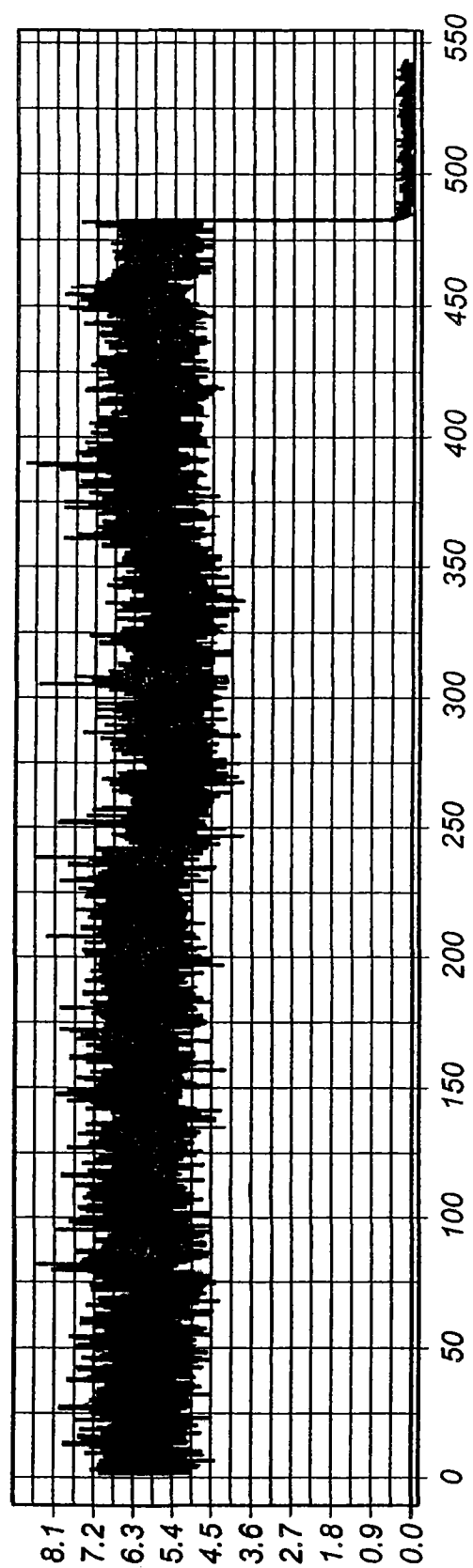


图 5B

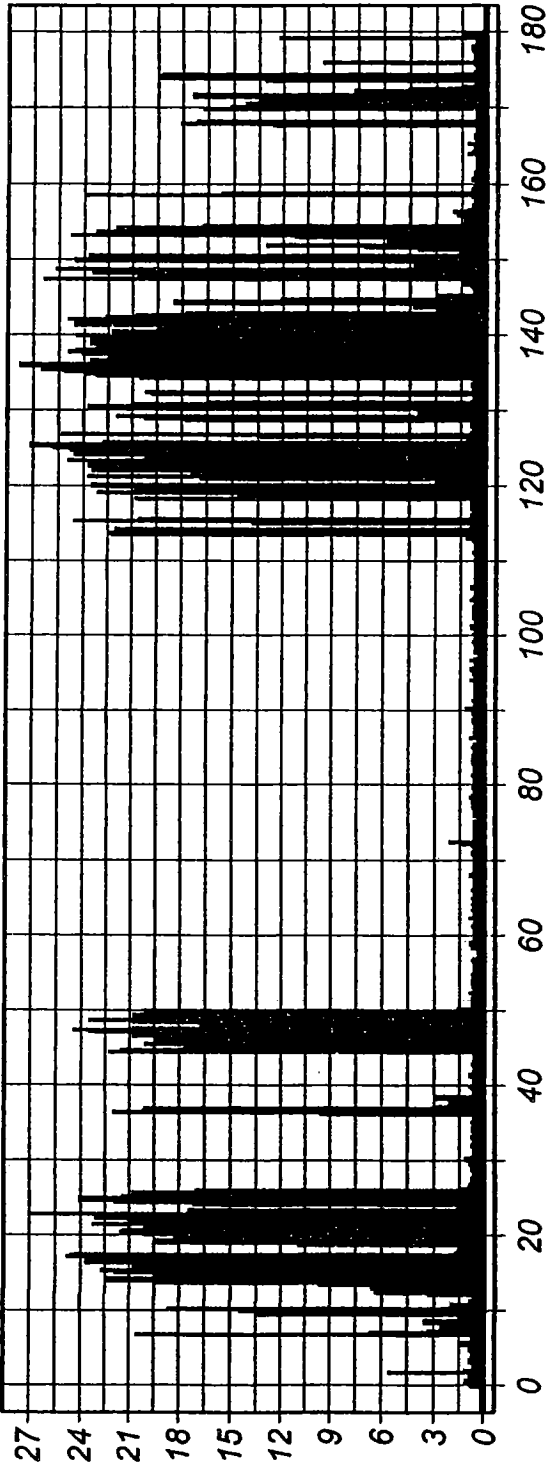


图 6

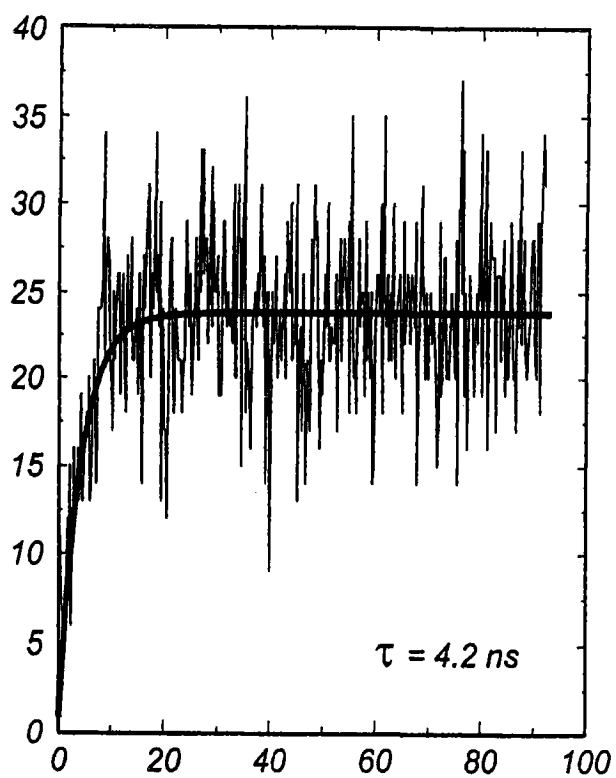


图 7A

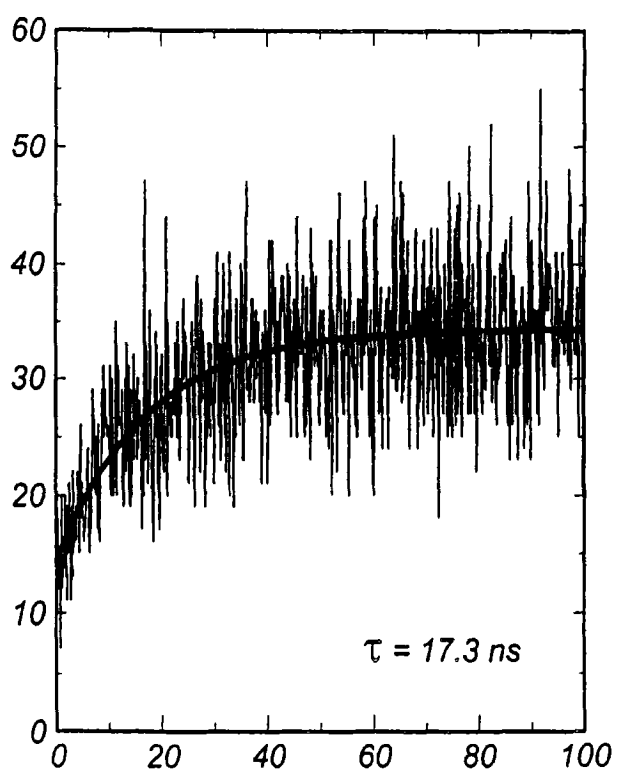


图 7B